

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-102699

(43)Date of publication of application : 13.04.1999

-----  
(51)Int.Cl. H01M 4/38

H01M 4/02

H01M 10/40

-----  
(21)Application number : 09-261710 (71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 26.09.1997 (72)Inventor : MIYAKE NAOTO

-----

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY AND NEGATIVE ELECTRODE USED THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide capacity higher than one using a carbon negative electrode by mainly using an intermetallic compound containing metal or semimetal of a 4B group as a negative electrode active material, and using an alloy containing at least one or more kinds of metals or semimetals except for an element to form the intermetallic compound.

SOLUTION: Sn and Pb are cited as metal of a 4B group, and Si and Ge are cited as semimetal of the 4B group. AsSn and AuSn exist as a material containing Sn. AuPb<sub>2</sub> and CaPb<sub>3</sub> exist as a material containing Pb. As<sub>3</sub>GeLi<sub>3</sub> and CoFeGe exist as a material containing Ge. MgSnB<sub>x</sub> and Mg<sub>2</sub>SnF<sub>x</sub> are cited as the composition of an alloy. In these, the other metallic element or a semimetallic element existing on a periphery of an intermetallic compound operates as a

reinforcing material, and since a structure is maintained, the degradation such as pulverization of an active material caused by repetitive charge./discharge is hardly caused.

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1]In an anode [ lithium ] using occlusion and an active material which can be emitted, a negative electrode, and a rechargeable battery that has a lithium ion moving medium, A rechargeable battery using an alloy which contained at

least one or more kinds for metal or semimetals other than an element which makes a subject an intermetallic compound containing 4B fellows' metal or semimetal, and forms said intermetallic compound as negative electrode active material.

[Claim 2]The rechargeable battery according to claim 1, wherein said alloy used for negative electrode active material is an alloy which made a subject an intermetallic compound containing 4B fellows' metal or semimetal, and contained at least one or more kinds of 3B fellows' metal or semimetals.

[Claim 3]The rechargeable battery according to claim 1, wherein said alloy used for negative electrode active material is an alloy which made a subject an intermetallic compound containing 4B fellows' metal or semimetal, and contained at least one or more kinds of transition metals.

[Claim 4]The rechargeable battery according to claim 1, wherein said alloy used for negative electrode active material is an alloy which made a subject an intermetallic compound containing 4B fellows' metal or semimetal, and contained at least one or more kinds of rare earth metals.

[Claim 5]The rechargeable battery according to claim 1, wherein said alloy used for negative electrode active material is an alloy which made a subject an intermetallic compound containing 4B fellows' metal or semimetal, and

contained at least one or more kinds of 2A fellows' metal.

[Claim 6]A negative electrode for rechargeable batteries using an alloy which contained at least one or more kinds for metal or semimetals other than an element which makes a subject an intermetallic compound containing 4B fellows' metal or semimetal, and forms said intermetallic compound.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]It is related with the anode and negative electrode which have occlusion and an active material to emit for lithium, and the rechargeable battery which has a lithium ion moving medium.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, the miniaturization of electronic equipment and a weight saving are remarkable, and to be small size, a light weight, and high energy density are desired also to the cell which serves as a power supply in connection with it. Although small lightweight cells, such as a

lithium cell, were already put in practical use in the field of the primary battery, although these were primary batteries therefore, they could not carry out repeated use, but the use field was restricted.

[0003] On the other hand, although the lead battery and the nickel-cadmium battery have been conventionally used in the field of a rechargeable battery, both have a big problem in respect of the small weight saving. From this viewpoint, the nonaqueous electrolyte secondary battery attracted attention and various (the following, carbon negative electrode) nonaqueous electrolyte secondary batteries which used for negative electrode active material the carbon material which intercalates or dopes lithium were proposed. About the carbon material, using a graphite lamellar compound as a negative electrode is indicated, for example to JP,59-143280,A as a thing using an intercalation. What carbonaceous materials, such as a resin baking body and corks, are used for as a negative pole material using a doping phenomenon, It is indicated to JP,58-35881,A, JP,58-209864,A, JP,59-173979,A, JP,62-90863,A, JP,63-13282,A, JP,2-66856,A, etc. The rechargeable battery which used black lead and difficulty graphitized carbon for negative electrode active material is actually put in practical use.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, it is thought that highly-efficient-izing and a miniaturization of a portable electronic apparatus will continue, and the further high-capacity-izing of a rechargeable battery and high-energy-density-ization are desired. In recent years, research of the non-carbon system negative electrode active material which is high capacity farther than carbon, and development are also performed. For example, a crystal structure is either of the  $\text{CaF}_2$  type, ZnS type, and  $\text{AlLiSi}$  types, and it is indicated to JP,9-63651,A that the negative electrode which used for the active material the intermetallic compound containing at least one of 4B group element and P, and the Sb(s) has large service capacity compared with a carbon negative electrode. However, a cycle characteristic is still insufficient and it has not resulted in utilization.

[0005]Compared with the rechargeable battery which used the carbon negative electrode, it is high capacity and the purpose of this invention provides a rechargeable battery with the equivalent cycle characteristic, and the negative electrode used for it.

[0006]

[Means for Solving the Problem]As a means for attaining said purpose, this invention, In an anode [ lithium ] using occlusion and an active material which

can be emitted, a negative electrode, and a rechargeable battery that has a lithium ion moving medium, It is a rechargeable battery using an alloy which contained at least one or more kinds for metal or semimetals other than an element which makes a subject an intermetallic compound which contained 4B fellows' metal or semimetal as negative electrode active material, and forms said intermetallic compound.

[0007]A rechargeable battery being the alloy which said alloy used for negative electrode active material made said intermetallic compound a subject, and contained at least one or more kinds of 3B fellows' metal or semimetals, A rechargeable battery being the alloy which said alloy used for negative electrode active material made said intermetallic compound a subject, and contained at least one or more kinds of transition metals, A rechargeable battery being the alloy which said alloy used for negative electrode active material made said intermetallic compound a subject, and contained at least one or more kinds of rare earth metals, A rechargeable battery being the alloy which said alloy used for negative electrode active material made said intermetallic compound a subject, and contained at least one or more kinds of 2A fellows' metal is proposed.

[0008]A negative electrode for rechargeable batteries using an alloy which



contained at least one or more kinds for metal or semimetals other than an element which makes a part of an intermetallic compound containing 4B fellows' metal or semimetal with a subject, and forms said intermetallic compound is proposed. Thus, compared with a rechargeable battery which used said intermetallic compound for negative electrode active material, a cycle characteristic improves substantially by using as negative electrode active material an alloy used for this invention. As this reason, by a case where said intermetallic compound is used for negative electrode active material, when repetition charge and discharge are carried out, degradation of micro-crystallite-izing of an active material, pulverization, etc. is observed notably, but. Other metallic elements or metalloid element which exists around said intermetallic compound worked as a reinforcing member, it is that structure is maintained and an alloy of this invention is considered for degradation of micro-crystallite-izing of an active material accompanying repetition charge and discharge, pulverization, etc. to hardly break out.

[0009]An intermetallic compound which serves as a subject of an alloy used for this invention contains at least one or more kinds of 4B fellows' metal or semimetals. Sn and Pb are mentioned as 4B fellows' metal, and Si and germanium are mentioned as 4B fellows' semimetal. As a thing containing Sn,

AsSn, AuSn, CaSn<sub>3</sub>, CeSn<sub>3</sub>, CoCu<sub>2</sub>Sn, Co<sub>2</sub>MnSn, CoNiSn, CoSn<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>, CrCu<sub>2</sub>Sn, Cu(Cr, nickel)<sub>2</sub>Sn, Cu<sub>2</sub>FeSn, CuMgSn, Cu<sub>2</sub>MnSn, Cu<sub>4</sub>MnSn, <sub>3</sub>(Cu, nickel) Sn, Cu<sub>2</sub>NiSn, CuSn, FeSn<sub>2</sub>, IrSn, IrSn<sub>2</sub>, LaSn<sub>3</sub>, MgNi<sub>2</sub>Sn, Mg<sub>2</sub>Sn, MnNi<sub>2</sub>Sn, MnSn<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>Sn, Mo<sub>3</sub>Sn, Nb<sub>3</sub>Sn, NdSn<sub>3</sub>, NiSn, nickel<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>, PdSn, Pd<sub>3</sub>Sn, Pd<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>, PrSn<sub>3</sub>, PtSn, PtSn<sub>2</sub>, Pt<sub>3</sub>Sn, PuSn<sub>3</sub>, RhSn, Rh<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>, RuSn<sub>2</sub>, SbSn, SnTi<sub>2</sub>, Sn<sub>3</sub>U, SnV<sub>3</sub> etc. are mentioned.

[0010]As a thing containing Pb, AuPb<sub>2</sub>, Au<sub>2</sub> Pb, CaPb<sub>3</sub>, IrPb, KPb<sub>2</sub>, LaPb<sub>3</sub>, beta-LiPb, Mg<sub>2</sub> Pb, PbPd<sub>3</sub>, Pb<sub>2</sub>Pd, Pb<sub>2</sub>Pd<sub>3</sub>, Pb<sub>3</sub>Pr, PbPt, PbPu<sub>3</sub>, Pb<sub>2</sub> Rh, Pb<sub>3</sub>U, PbV<sub>3</sub>, etc. are mentioned. As a thing containing Si, As<sub>3</sub>Li<sub>5</sub>Si, BeSiZr, CoSi<sub>2</sub>, beta-Cr<sub>3</sub>Si, Cu<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub>Si, Fe<sub>3</sub>Si, Li<sub>5</sub>P<sub>3</sub>Si, Mg<sub>2</sub>Si, MoSi<sub>2</sub>, Nb<sub>3</sub>Si, NiSi<sub>2</sub>, theta-nickel<sub>2</sub>Si, beta-nickel<sub>3</sub>Si, ReSi<sub>2</sub>, alpha-RuSi, SiTa<sub>2</sub>, Si<sub>2</sub>Th, Si<sub>2</sub>U, beta-Si<sub>2</sub>U, Si<sub>3</sub>U, SiV<sub>3</sub>, Si<sub>2</sub>W, SiZr<sub>2</sub> etc. are mentioned.

[0011]As a thing containing germanium, As<sub>3</sub>GeLi<sub>5</sub>, CoFeGe, CoGeMn, FeGe<sub>2</sub>, and Fe<sub>1.7</sub>germanium, FeGeMn, FeGeNi, GeLi<sub>5</sub>P<sub>3</sub>, GeMg<sub>2</sub>, GeMnNi, GeMo<sub>3</sub>, beta'-germanium<sub>2</sub>Mo, GeNb<sub>3</sub>, GeNi<sub>1.70</sub>, GeNi<sub>3</sub>, germanium<sub>3</sub>Pu, germanium<sub>3</sub>U, GeV<sub>3</sub>, etc. are mentioned. Metal thru/or semimetals which an alloy used for this invention is made to contain is things other than an element which forms an intermetallic compound which serves as a subject. In particular, metal of 3B fellows by a naming rule of IUPAC or semimetal, a transition metal, a rare earth

metal, and 2A fellows' metal are desirable. As metal of 3B fellows who say here. B, Ga, and In are mentioned as semimetal of aluminum and 3B fellows. A transition metal said here is an element group which classification of an element produces with the number of electrons which inner electron husks have d orbit and f orbit of a non-closed shell, and are satisfied there, and an inside electron orbit also contains an element which becomes a non-closed shell in the state of ion. Specifically, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, and Cu are mentioned. They are 17 kinds of elements which added Sc of the same family and Y to  $^{57}\text{La}$  called a lanthanoids of 3A fellows and six cycles as a rare earth metal said here -  $^{71}\text{Lu}$ . The misch metal Mm which is a reduction formed metal of rare earth mixture regards it as two or more sorts of mixtures of a rare earth metal. Be, Mg, Ca, Sr, and Ba are mentioned as 2A fellows' metal. Thus, in order to hardly alloy such metal or semimetals with lithium as a reason 3B fellows' metal or semimetal, a transition metal, a rare earth metal, and 2A fellows' metal are desirable, it is guessed that it is desirable as a reinforcing member. Although not limited especially concerning content, it is desirable that it is one to 50 weight section to an intermetallic compound which serves as a subject.

[0012] Since many presentations of an alloy used for this invention exist, cannot cover them, but. As an example. For example,  $\text{Mg}_2\text{SnB}_x$ ,  $\text{Mg}_2\text{SnFe}_x$ ,  $\text{Mg}_2\text{SnTi}_x$ ,

$Mg_2SnMm_x$ ,  $Mg_2SnB_xnickel_y$ ,  $Mg_2SnB_xnickel_yLa_z$ ,  $FeSn_2B_x$ ,  $FeSn_2nickel_x$ ,  
 $FeSn_2Mm_x$ ,  $FeSn_2B_xFe_yY_z$ ,  $KPb_2B_x$ ,  $KPb_2nickel_x$ ,  $KPb_2Mm_x$ ,  $KPb_2B_xCo_yMm_z$ ,  
 $Mg_2PbB_x$ ,  $Mg_2PbTi_x$ ,  $Mg_2PbNi_x$ ,  $Mg_2PbMm_x$ ,  $NiSi_2B_x$ ,  $NiSi_2Ti_x$ ,  $NiSi_2Mm_x$ ,  
 $NiSi_2Ba_x$ ,  $NiSi_2B_xFe_yTi_z$ ,  $WSi_2B_x$ ,  $WSi_2Ti_x$ ,  $WSi_2Mm_x$  and  $WSi_2Mg_x$ ,  $FeGe_2B_x$ ,  
 $FeGe_2Ti_x$ ,  $FeGe_2Mn_x$ ,  $FeGe_2Mm_x$ ,  $FeGe_2Mg_x$  (however,  $0.1 \leq x, y, z \leq 1.0$ ), etc.  
are mentioned. Identification of alloy composition performs solution which  
dissolved an alloy with strong acid, such as X-ray fluorescence or concentrated  
hydrochloric acid, heat concentrated sulfuric acid, and aqua regia, ICP analysis,  
by conducting atomic absorption analysis, etc.  
[0013] A manufacturing process of an alloy used for this invention consists of a  
process of compounding an intermetallic compound which serves as a subject,  
and a process of adding metal or semimetals other than an element which forms  
an intermetallic compound in this. As a method of using at these alloying  
processes, the mechanical alloying method, reduction diffusion method, etc.  
which perform mechanical alloying by a method of heat-treating metal,  
semimetal, or an intermetallic compound with an electric furnace, an arc fusion  
furnace, high-frequency-induction heating apparatus, etc., and dissolving and  
mixing, ball milling, etc. are used. In order to perform an organization of an alloy  
which got by doing in this way, or control of structure, various kinds of refining

may be performed. The mechanical gliding method, annealing treatment, etc. which perform mechanical destruction with rapid quenching which hyperquenches as reforming treatment by carrying out melting of the alloy with high-frequency-induction heating apparatus etc., a ball mill, etc. are mentioned.

[0014]An intermetallic compound which has gestalten acquired by above methods, such as powder of a tabular ingot or a globular shape, and the shape of a flake or a ribbon base, is made into the shape of impalpable powder by using publicly known grinding, classification, and a mixing method, and particle size distribution is adjusted. As mean particle diameter, it is preferred that they are 1 micrometers or more and 50 micrometers or less. That by which an electrode compound layer was formed on an electrode collector is used for an electrode used for a rechargeable battery of this invention. Such an electrode carries out coating of the electrode compound slurry obtained by making a solvent distribute an active material, a binder, and an electrode compound that mixed a conducting agent if needed to an electrode collector, and it obtains it by drying after that. A roller press is performed if needed.

[0015]Although not limited especially as a charge collector used for a negative electrode of this invention, metal foil or nets of about 10-100micro of thickness, such as Cu, nickel, and a stainless steel, etc. are used. As a binder,

polytetrafluoroethylene, polytrifluoroethylene, Polyethylene, nitrile rubber, polybutadiene rubber, isobutylene isoprene rubber, polystyrene, Although styrene butadiene rubber, styrene butadiene latex, polysulfide rubber, a nitrocellulose, acrylonitrile-butadiene rubber, polyvinyl fluoride, polyvinylidene fluoride, fluorocarbon rubber, etc. are desirable, it is not restricted in particular.

[0016]When electrical resistance of an active material is high, a conducting agent may be added in order to raise conductivity. As a conducting agent, metal powder, such as carbon materials, such as black lead and carbon black, or Cu, Fe, and Ti, is used. As an active material of an anode combined with a negative electrode of this invention, chemical composition type  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$  (M -- cobalt.) At least one sort chosen from nickel, manganese, and other transition metals is expressed, As for N, a kind can be expressed at least and x, y, and z can use a lithium contained metal oxide of a nontransition metal respectively expressed with  $0.05 < x < 1.10$ ,  $0.85 \leq y \leq 1.00$ , and  $0 \leq z < 0.10$ . Potential is high, high tension is obtained as a cell and these have good cycle nature. Especially as the above-mentioned M, composite of independence of Co, nickel, and Mn and Co/nickel, Mn/Cr, and Mn/Fe is preferred. As the above-mentioned N, if it is a nontransition metal, there will be no restriction in particular, but aluminum, In, and Sn are preferred. A metallic oxide expressed with  $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$

( $0 \leq X \leq 1$ ) can also be used. Metallic oxides, such as metallic sulfide, such as  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{TiS}_3$ ,  $\text{MoS}_3$ , and  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ , and  $\text{MoO}_3$ , may also be used.

[0017] As a charge collector of an anode, although metal foil or nets about 10-100-micrometer of thickness, such as aluminum, Cu, nickel, and a stainless steel, etc. can be used, When using an active material which has 4V class potential like a lithium containing transition metal oxide, it is preferred to use metal foil or a net made from aluminum. As a lithium ion medium used for this invention, a solution which dissolved lithium salt in an aprotic organic solvent, for example, a solid which made a polymers matrix distribute lithium salt or a solution which dissolved lithium salt in an aprotic organic solvent, a mixture of a polymers matrix, etc. are used. As for said organic solvent, it is desirable for straight chain carbonate, such as ethylene carbonate, dimethyl carbonate and diethyl carbonate, and ethyl methyl carbonate, to contain as an essential ingredient. In addition, ether, ketone, lactone, nitril, amines, amide, a sulfone series compound, carbonate, ester species, etc. may be contained. As these examples of representation, propylene carbonate, 1, 2-dimethoxyethane, Although 1,2-diethoxyethane, gamma-butyrolactone, a tetrahydrofuran, 1,3-dioxolane, 4-methyl-1,3-dioxolane, diethylether, sulfolane, methyl sulfolane, acetonitrile, propionitrile, etc. are mentioned, It is not necessarily limited to these.

As said lithium salt,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiP}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $2(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$ , etc. are mentioned.

[0018]As said polymers matrix, for example Polyethylene oxide, Polypropylene oxide, polytetramethylene oxide, polyvinyl alcohol, Aliphatic polyethers, such as a polyvinyl butyral, a polyethylene sulfide, Aliphatic polyester, such as aliphatic series polythioethers, such as a polypropylene sulfide, polyethylene succinate, a polybutylene horse mackerel peat, and a polycaprolactone, polyethyleneimine, polyimide, polyvinylidene fluoride, its precursor, etc. can be used.

[0019]A separator for prevention from a short circuit can be formed between an anode and a negative electrode. As a separator, independent fine porous membrane of polyolefines, such as polyethylene and polypropylene, or a film which pasted them together, and a film which nonwoven fabrics, such as polyolefine, polyester, polyamide, and cellulose, are also independent, or was pasted together to the above-mentioned fine porous membrane can be used.

[0020]As other components of a rechargeable battery of this invention, parts, such as a terminal, an electric insulating plate, and a metal can, may be used. In using it as a battery can as shows drawing 1 this invention, it uses a stainless steel, nickel plating steel, iron, aluminum, etc. as construction material. Especially as a structure of a cell, although not limited, cylindrical shape and a



gestalt of a rectangular shape cell etc. which wound around rolled form a paper type cell, a laminate type battery or an anode and a negative electrode which made an anode, a negative electrode, and a separator a monolayer or \*\*\*\*, and a separator and which are shown in drawing 1 are mentioned.

[0021]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, although an example and a comparative example explain this invention in more detail, the range of this invention is not limited to this.

[0022]

[Example 1-A - 1-F] The alloy which makes a subject  $\text{FeSn}_2$  which is an intermetallic compound,  $\text{FeSn}_2\text{B}_{1.5}$ ,  $\text{FeSn}_2\text{Mn}_{0.3}$ ,  $\text{FeSn}_2\text{Cr}_{0.3}$ ,  $\text{FeSn}_2\text{La}_{0.1}$ ,  $\text{FeSn}_2\text{B}_{0.5}\text{Cu}_{0.2}\text{Mm}_{0.05}$ ,  $\text{FeSn}_2\text{Mg}_{1.0}$ . The example which used (it is hereafter referred to as the active material A, B, and C, D, E, and F) for negative electrode active material is shown.

[0023] Weighing of Fe and Sn with a synthetic particle diameter of about 2 mm of intermetallic compound  $\text{FeSn}_2$  was carried out as stoichiometry. This was cooled and solidified after dissolving and mixing with an arc fusion furnace under argon atmosphere. This work was repeated 8 times and the massive intermetallic compound was obtained.

Weighing of synthetic  $\text{FeSn}_2$  and the composing element of negative-electrode-active-material A-E was carried out as stoichiometry. This was cooled and solidified after dissolving and mixing with an arc fusion furnace under argon atmosphere. This work was repeated 8 times and the massive alloy was obtained. After having broken this with the hammer, and making it coarse powder and also making it powdered with a sample mill, the screen obtained impalpable powder with a mean particle diameter of about 9 micrometers by 400 meshes. Temperature up of this impalpable powder was carried out to 1000 °C with the electric furnace, and annealing treatment was performed.

[0024]The ball mill of the powder which carried out weighing of synthetic  $\text{FeSn}_2$  and the composing element of the negative electrode active material F as stoichiometry, and was mixed was put in and carried out to the stainless steel pot mill for two weeks under argon atmosphere with the stainless steel ball. The powder obtained after the ball mill was carried out by 400 meshes, temperature up after 1000 °C and of this impalpable powder was carried out to 500 °C with the electric furnace, annealing treatment was performed, and the negative electrode active material F-J with a mean particle diameter of about 9 micrometers was obtained.

[0025]When the component analysis was conducted for the solution in which the

component-analysis profitable \*\*\*\*\* alloy was dissolved with aqua regia by ICP analysis, it checked that each active material was as the above-mentioned presentation.

production of a negative electrode -- as intermetallic compound 42wt% produced as mentioned above and an electric conduction filler -- scaly graphite (Lonza KS6) 4wt%, Acetylene black (DENKA black by DENKI KAGAKU KOGYO [ K.K. ] K.K.) 2wt%, as a binder -- a polyvinylidene fluoride solution (the liquid which dissolved Kureha Chemical Industry [ Co., Ltd. ] Co., Ltd. make KUREHA KF polymer #9130 in N-methyl-2-pyrrolidone at rate of solid content 13wt%.) What added the PVdF solution 36wt% below and added 16wt% for N-methyl-2-pyrrolidone (following, NMP) respectively was mixed and stirred by the three one motor, and the electrode compound slurry was obtained. And on copper foil of the 18-micrometer thickness which is a charge collector about this slurry, coating and after drying, the roller press was performed at 120 \*\*, and the negative electrode of about 30 micrometers of thickness which consists of a charge collector and a negative electrode mixture layer was obtained.

[0026]To LiCoO<sub>2</sub>100 weight section with a production mean particle diameter of 3 micrometers of an anode, dimethylformamide solution (5 % of the weight) 100 weight section which dissolved graphite 5 weight section as a conducting agent,

and dissolved polyvinylidene fluoride as a binder was added, it mixed and stirred and the slurry was obtained. And the anode which consists of a charge collector and a positive electrode mixture layer was produced by carrying out press forming of this slurry after coating and desiccation on the Al foil of the 15-micrometer thickness which is a charge collector.

[0027] In order to see charge-and-discharge evaluation negative-electrode independent performance, negative-electrode potential was controlled as follows and cycle evaluation was performed. About the anode and negative electrode which were obtained as mentioned above, it pierced to 2.00-cm<sup>2</sup> and 2.05-cm<sup>2</sup> respectively, and it is made to face each other via the fine porous membrane made from polyethylene, and each electrode was put with a glass plate and a clip. And after inserting into the alligator clip of glass test cells so that the charge collector of an anode and a negative electrode may not be short-circuited, the lithium metal which is a reference pole was set near the negative electrode. On the other hand, after decompressing the inside of this glass test cell and removing moisture enough, the electrolysis solution was dropped under super-low humidity, and it impregnated with it enough. As an electrolysis solution, what dissolves ethylene carbonate and methylethyl carbonate with a volume ratio, and dissolved electrolyte LiPF<sub>6</sub> in the mixed solvent of 1:2 in 1 mol/l. was

used.

[0028] Thus, the charge and discharge test of the obtained test cell is done by controlling the potential of the negative electrode seen from the reference pole.

A negative electrode aims to carry out occlusion of the lithium ion to charge here, and it is aimed conversely to emit a lithium ion with discharge. positive active material should cover the lithium ion occlusion amount of a negative electrode -- quantity just with sufficient \*\* is applied. Charge performed current density 1 mA/cm<sup>2</sup>, 10 mV, and 24-hour constant potential charge, and discharge performed 1.2V constant current cutoff discharge of current density 1 mA/cm<sup>2</sup>. It asked for the maintenance factor (the following, capacity maintenance rate) of the service capacity of a 100 cycle eye when the discharging amount per unit volume of the negative electrode mixture layer of 1 cycle eye (following, service capacity) and service capacity of 1 cycle eye are made into 100% from the binder layer volume of this negative electrode used.

[0029]

[Comparative example 1] The example using intermetallic compound FeSn<sub>2</sub> as negative electrode active material is shown. After having broken with the hammer massive FeSn<sub>2</sub> compounded by the same method as example 1-A - 1-F, and making it coarse powder and also making it powdered with a sample mill,

the screen obtained impalpable powder with a mean particle diameter of about 9 micrometers by 400 meshes. Experiment and evaluation were performed by the same method as example 1-A - 1-F except it.

[0030]The above result is shown in Table 1.

[0031]

[Table

1]

合金組成	RunNo.	放電容量	サイクル性
—	—	mAh/cc	%
FeSn <sub>2</sub> B <sub>1.5</sub>	実施例1-A	1921	82
FeSn <sub>2</sub> Mn <sub>0.5</sub>	実施例1-B	1901	80
FeSn <sub>2</sub> Cr <sub>0.3</sub>	実施例1-C	1911	79
FeSn <sub>2</sub> La <sub>0.1</sub>	実施例1-D	1893	81
FeSn <sub>2</sub> B <sub>0.5</sub> Cu <sub>0.2</sub> Mm <sub>0.05</sub>	実施例1-E	1889	85
FeSn <sub>2</sub> Mg <sub>1.9</sub>	実施例1-F	1821	75
Mg <sub>2</sub> SnB <sub>1.5</sub>	実施例2-G	1060	80
Mg <sub>2</sub> SnNi <sub>0.3</sub>	実施例2-H	1051	81
Mg <sub>2</sub> SnFe <sub>0.3</sub>	実施例2-I	1055	76
Mg <sub>2</sub> SnTi <sub>0.3</sub>	実施例2-J	1049	77
Mg <sub>2</sub> SnB <sub>0.8</sub> Ni <sub>0.1</sub>	実施例2-K	1045	83
NiSi <sub>2</sub> B <sub>1.60</sub>	実施例3-L	1410	83
NiSi <sub>2</sub> Fe <sub>0.3</sub>	実施例3-M	1401	80
NiSi <sub>2</sub> Ti <sub>0.3</sub>	実施例3-N	1405	79
NiSi <sub>2</sub> Mm <sub>0.1</sub>	実施例3-O	1398	83
NiSi <sub>2</sub> B <sub>0.6</sub> Fe <sub>0.1</sub> Mm <sub>0.05</sub>	実施例3-P	1390	84
FeSn <sub>2</sub>	比較例1	1995	61
Mg <sub>2</sub> Sn	比較例2	1073	60
NiSi <sub>2</sub>	比較例3	1437	65

[0032]Thus, the negative electrode which used the alloy of this invention of example 1-A - 1-F for the active material understands that a cycle characteristic is good compared with the negative electrode used for the active material for FeSn<sub>2</sub> which is a comparative example.

[0033]

[Example 2-G - 2-K] The alloy which makes a subject  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  which is an intermetallic compound,  $\text{Mg}_2\text{SnB}_{1.5}$ ,  $\text{Mg}_2\text{SnNi}_{0.3}$ ,  $\text{Mg}_2\text{SnFe}_{0.3}$ ,  $\text{Mg}_2\text{SnTi}_{0.3}$ ,  $\text{Mg}_2\text{SnB}_{0.3}\text{nickel}_{0.1}$  (hereafter) the active material G, H, and I, J, and K -- carrying out -- the example used for negative electrode active material is shown. The ball mill of the powder which carried out weighing of Mg and Sn with a synthetic mean particle diameter of about 10 micrometers of intermetallic compound  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  as stoichiometry, and was mixed was put in and carried out to the stainless steel pot mill for two weeks under argon atmosphere with the stainless steel ball. A sieve and powdered intermetallic compound  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  were obtained for the powder obtained after the ball mill by 400 meshes.

[0034]The ball mill of the powder which carried out weighing of synthetic  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  and the composing element of negative-electrode-active-material G-K as stoichiometry, and was mixed was put in and carried out to the stainless steel pot mill for two weeks under argon atmosphere with the stainless steel ball. The powder obtained after the ball mill was carried out by 400 meshes, temperature up after \*\*\*\*\* and of this impalpable powder was carried out to 500 \*\* with the electric furnace, annealing treatment was performed, and the negative electrode active material G-K with a mean particle diameter of about 9 micrometers was

obtained.

[0035] Hereafter, experiment and evaluation were performed by the same method as example 1-A - 1-F.

[0036]

[Comparative example 2] The example using intermetallic compound  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  as negative electrode active material is shown. Experiment and evaluation were performed by the same method as example 1-A - 1-F except having used as negative electrode active material intermetallic compound  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  compounded by the same method as example 2-G - 2-K. The above result is shown in Table 1. Thus, the negative electrode which used the alloy of this invention of example 2-G - 2-K for the active material is understood that a cycle characteristic is good compared with the negative electrode which used for the active material  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  which is a comparative example.

[0037]

[Example 3-L - 3-P] The alloy which makes a subject  $\text{NiSi}_2$  which is an intermetallic compound,  $\text{NiSi}_2\text{B}_{1.5}$ ,  $\text{NiSi}_2\text{Fe}_{0.3}$ ,  $\text{NiSi}_2\text{Ti}_{0.3}$ ,  $\text{NiSi}_2\text{Mn}_{0.1}$ ,  $\text{NiSi}_2\text{B}_{0.5}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}$  (hereafter) the active material L, M, and N, O, and P -- carrying out -- the example used for negative electrode active material is shown. Weighing of nickel and Si with a synthetic particle diameter of about 2 mm of



intermetallic compound  $\text{NiSi}_2$  was carried out as stoichiometry. This was cooled and solidified after dissolving and mixing with an arc fusion furnace under argon atmosphere. This work was repeated 8 times and the massive intermetallic compound was obtained.

[0038] Weighing of synthetic  $\text{NiSi}_2$  and the composing element of negative-electrode-active-material K-O was carried out as stoichiometry. This was cooled and solidified after dissolving and mixing with an arc fusion furnace under argon atmosphere. This work was repeated 8 times and the massive alloy was obtained. After having broken this with the hammer, and making it coarse powder and also making it powdered with a sample mill, the screen obtained impalpable powder with a mean particle diameter of about 9 micrometers by 400 meshes. Temperature up of this impalpable powder was carried out to 1000 °C with the electric furnace, annealing treatment was performed, and the negative electrode active material L-P with a mean particle diameter of about 9 micrometers was obtained.

[0039] Hereafter, experiment and evaluation were performed by the same method as example 1-A - 1-F.

[0040]

[Comparative example 3] The example using intermetallic compound  $\text{NiSi}_2$  as

negative electrode active material is shown. Experiment and evaluation were performed by the same method as example 1-A - 1-F except having used as negative electrode active material intermetallic compound  $\text{NiSi}_2$  compounded by the same method as example 3-L - 3-P. The above result is shown in Table 1. Thus, the negative electrode which used the alloy of this invention of example 3-L - 3-P for the active material understands that a cycle characteristic is good compared with the negative electrode used for the active material for  $\text{NiSi}_2$  which is a comparative example.

[0041]

[Effect of the Invention]As negative electrode active material, the intermetallic compound containing 4B fellows' metal or semimetal is made into a subject, And the negative electrode which used for negative electrode active material the alloy which contained at least one or more kinds for metal or semimetals other than the element which forms said intermetallic compound is excellent in the cycle characteristic compared with the negative electrode which used said intermetallic compound for negative electrode active material. Therefore, the rechargeable battery of this invention has high capacity, high energy density, and a good cycle characteristic.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a schematic diagram showing an example of the nonaqueous electrolyte secondary battery of this invention.

[Description of Notations]

1 Negative electrode

2 Separator

3 Anode

4 Positive pole terminal

5 Battery container (negative pole terminal)

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-102699

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月13日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	F I	
H 0 1 M	4/38	H 0 1 M	4/38 Z
	4/02		4/02 D
	10/40		10/40 Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平9-261710	(71) 出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成9年(1997) 9月26日	(72) 発明者	三宅 直人 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
		(72) 発明者	橋本 知孝 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池及びそれに用いる負極

(57) 【要約】

【課題】 高容量、高エネルギー密度、かつ高サイクル特性を有する二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウムを吸蔵、放出することのできる活物質を用いた正極、負極、及びリチウムイオン移動媒体を有する二次電池において、負極活物質として、4 B族の金属ないしは半金属を含有した金属間化合物を主体とし、かつ前記金属間化合物を形成する元素以外の金属ないしは半金属を少なくとも1種類以上を含有した合金を用いる事を特徴とする二次電池である。

【効果】 高容量、高エネルギー密度、かつサイクル特性が優れている二次電池が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムを吸蔵、放出することのできる活物質を用いた正極、負極、及びリチウムイオン移動媒体を有する二次電池において、負極活物質として、4B族の金属ないしは半金属を含有した金属間化合物を主体とし、かつ前記金属間化合物を形成する元素以外の金属ないしは半金属を少なくとも1種類以上を含有した合金を用いる事を特徴とする二次電池。

【請求項2】 負極活物質に用いる前記合金が、4B族の金属ないしは半金属を含有した金属間化合物を主体とし、かつ少なくとも1種類以上の3B族の金属ないしは半金属を含有した合金である事を特徴とする請求項1記載の二次電池。

【請求項3】 負極活物質に用いる前記合金が、4B族の金属ないしは半金属を含有した金属間化合物を主体とし、かつ少なくとも1種類以上の遷移金属を含有した合金である事を特徴とする請求項1記載の二次電池。

【請求項4】 負極活物質に用いる前記合金が、4B族の金属ないしは半金属を含有した金属間化合物を主体とし、かつ少なくとも1種類以上の希土類金属を含有した合金である事を特徴とする請求項1記載の二次電池。

【請求項5】 負極活物質に用いる前記合金が、4B族の金属ないしは半金属を含有した金属間化合物を主体とし、かつ少なくとも1種類以上の2A族の金属を含有した合金である事を特徴とする請求項1記載の二次電池。

【請求項6】 4B族の金属ないしは半金属を含有した金属間化合物を主体とし、かつ前記金属間化合物を形成する元素以外の金属ないしは半金属を少なくとも1種類以上を含有した合金を用いたことを特徴とする二次電池用負極。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 リチウムを吸蔵、放出する活物質を有する正極、負極、及びリチウムイオン移動媒体を有する二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器の小型化、軽量化は目覚ましく、それに伴い電源となる電池に対しても小型、軽量化かつ高エネルギー密度である事が望まれている。一次電池の分野では既にリチウム電池等の小型軽量電池が実用化されているが、これらは一次電池であるが故に繰り返し使用できず、その用途分野は限られたものであった。

【0003】 一方、二次電池の分野では従来より鉛電池、ニッケル—カドミウム電池が用いられてきたが、両者とも小型軽量化という点で大きな問題点を有している。かかる観点から、非水電解液二次電池が注目され、リチウムをインターカレート又はドーピングする炭素材料を負極活物質に用いた（以下、炭素負極）種々の非水電解液二次電池が提案された。炭素材料については、イ

ンターカレーションを利用したものとして、黒鉛層間化合物を負極として用いることが、例えば特開昭59-1143280号公報に記載されている。また、ドーピング現象を利用した負極材料として、銅錯体或はコークス等の炭素質材料を用いることが、特開昭58-358811号公報、特開昭58-209864号公報、特開昭59-173979号公報、特開昭62-90863号公報、特開昭63-132822号公報、特開平2-66856号公報などに記載されている。実際に、黒鉛や疎黒鉛化炭素を炭素質活物質に用いた二次電池が実用化されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、携帯型電子機器の高性能化や小型化は今後も続くと考えられ、二次電池の更なる高容量化、高エネルギー密度化が望まれている。近年、炭素よりも遥かに高容量である非炭素系負極活物質の研究、開発も行われている。例えば、結晶構造がCaF<sub>2</sub>型、ZnS型及びAl<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>型のものずれかであり、4B族元素及びP、Sbの少なくとも一つを含む金属間化合物を活物質に用いた負極は、炭素負極に比べ放電容量が大きい事が、特開平9-636511号公報に記載されている。しかし、サイクル特性がまだ不十分であり、実用化に到っていない。

【0005】 本発明の目的は、炭素負極を用いた二次電池に比べ高容量であり、かつサイクル特性は同等である二次電池、及びそれに用いる負極を提供するものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成するための手段として本発明は、リチウムを吸蔵、放出することのできる活物質を用いた正極、負極、及びリチウムイオン移動媒体を有する二次電池において、負極活物質として4B族の金属ないしは半金属を含有した金属間化合物を主体とし、かつ前記金属間化合物を形成する元素以外の金属ないしは半金属を少なくとも1種類以上を含有した合金を用いることを特徴とする二次電池である。

【0007】 また負極活物質に用いる前記合金が前記金属間化合物を主体とし、かつ少なくとも1種類以上の3B族の金属ないしは半金属を含有した合金であることを特徴とする二次電池、負極活物質に用いる前記合金が前記金属間化合物を主体とし、かつ少なくとも1種類以上の遷移金属を含有した合金であることを特徴とする二次電池、負極活物質に用いる前記合金が前記金属間化合物を主体とし、かつ少なくとも1種類以上の希土類金属を含有した合金であることを特徴とする二次電池、負極活物質に用いる前記合金が前記金属間化合物を主体とし、かつ少なくとも1種類以上の2A族の金属を含有した合金であることを特徴とする二次電池を提案するのである。

【0008】 さらに4B族の金属ないしは半金属を含有

した金属間化合物を主体とし、かつ前記金属間化合物を形成する元素以外の金属ないしは半金属を少なくとも1種類以上を含有した合金を用いたことを特徴とする二次電池用負極を提案するものである。このように、本発明に用いる合金を負極活性物質とする事で、前記金属間化合物を負極活性物質に用いた二次電池に比べ、サイクル特性が大幅に向上する。この理由としては、前記金属間化合物を負極活性物質に用いた場合では、繰り返し充放電した時に活性物質の微結晶化、微粉化などの劣化が顕著に観察されるが、本発明の合金においては、前記金属間化合物の周辺に存在する他の金属元素ないしは半金属元素が補強材として働き、構造が維持される事で、繰り返し充放電に伴う活性物質の微結晶化、微粉化などの劣化がほとんど起きないためと考察している。

【0009】本発明に用いる合金の主体となる金属間化合物は、4B族の金属ないしは半金属を少なくとも1種類以上含有したものである。4B族の金属としてはSn、Pbが挙げられ、また4B族の半金属としてはSi、Geが挙げられる。Snを含有するものとしては、 $AsSn$ 、 $AuSn$ 、 $CaSn_3$ 、 $CeSn_3$ 、 $CoCu_2Sn$ 、 $Co_2MnSn$ 、 $CoNiSn$ 、 $CoSn_2$ 、 $Co_3Sn_2$ 、 $CrCu_2Sn$ 、 $(Cr, Ni)Cu_2Sn$ 、 $Cu_2FeSn$ 、 $CuMgSn$ 、 $Cu_2MnSn$ 、 $Cu_4MnSn$ 、 $(Cu, Ni)_3Sn$ 、 $Cu_3NiSn$ 、 $Cu_3Sn$ 、 $FeSn_2$ 、 $IrSn$ 、 $IrSn_2$ 、 $LaSn_3$ 、 $MgNi_2Sn$ 、 $Mg_2Sn$ 、 $MnNi_2Sn$ 、 $MnSn_2$ 、 $Mn_2Sn$ 、 $Mo_3Sn$ 、 $Nb_3Sn$ 、 $NdSn_3$ 、 $NiSn$ 、 $Ni_3Sn_2$ 、 $PdSn$ 、 $Pd_3Sn$ 、 $Pd_3Sn_2$ 、 $PrSn_2$ 、 $PrSn_3$ 、 $PtSn$ 、 $PtSn_2$ 、 $Pt_3Sn$ 、 $PuSn_3$ 、 $RhSn$ 、 $Rh_3Sn_2$ 、 $RuSn_2$ 、 $SbSn$ 、 $SnTi_2$ 、 $Sn_3U$ 、 $SnV_3$ などが挙げられる。

【0010】Pbを含有するものとしては、 $AuPb_2$ 、 $Au_2Pb$ 、 $CaPb_3$ 、 $IrPb$ 、 $KPb_2$ 、 $LaPb_3$ 、 $\beta$ - $LiPb$ 、 $Mg_2Pb$ 、 $PbPd_3$ 、 $Pb_2Pd$ 、 $Pb_3Pd_3$ 、 $Pb_3Pr$ 、 $PbPt$ 、 $PbPu_3$ 、 $Pb_2Rh$ 、 $Pb_3U$ 、 $PbV_3$ などが挙げられる。Siを含有するものとしては、 $As_3Li_4Si$ 、 $BeSi_2$ 、 $CoSi_2$ 、 $\beta$ - $Cr_3Si$ 、 $Cu_3Mg_2Si$ 、 $Fe_3Si$ 、 $Li_3P_2Si$ 、 $Mg_2Si$ 、 $MoSi_2$ 、 $Nb_3Si$ 、 $NiSi_2$ 、 $\theta$ - $Ni_2Si$ 、 $\beta$ - $Ni_3Si$ 、 $ReSi_2$ 、 $\alpha$ - $RuSi$ 、 $SiTa_2$ 、 $Si_2Th$ 、 $Si_2U$ 、 $\beta$ - $Si_2U$ 、 $Si_3U$ 、 $SiV_3$ 、 $Si_2W$ 、 $Si_2Zr_2$ などが挙げられる。

【0011】Geを含有するものとしては、 $As_3Ge$ 、 $Li_3Ge$ 、 $CoFeGe$ 、 $CoGeMn$ 、 $FeGe_2$ 、 $Fe_{1.7}Ge$ 、 $FeGeMn$ 、 $FeGeNi$ 、 $GeLi_3P_3$ 、 $GeMg_2$ 、 $GeMnNi$ 、 $GeMo_3$ 、 $\beta$ - $Ge_2Mo$ 、 $GeNb_3$ 、 $GeNi_{1.70}$ 、 $GeNi_3$ 、 $Ge_3Pu$ 、 $Ge_3U$ 、 $GeV_3$ などが挙げられる。本発明に用いる合金に含有させる金属ないし半金属は、主体となる

金属間化合物を形成する元素以外のものである。特に、IUPACの命名則によるところの3B族の金属ないしは半金属、遷移金属、希土類金属、2A族の金属が望ましい。ここで言う3B族の金属としてはA1、3B族の半金属としてはB、Ga、Inが挙げられる。ここで言う遷移金属とは内部電子殻に未閉殻のd軌道やf軌道があり、そこに充足される電子の数により元素の価数が異なる元素群であり、イオンの状態で内側電子軌道が未閉殻になる元素も含んでいる。具体的にはTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cuが挙げられる。ここで言う希土類金属としては3A族、6周期のランタノイドと称する $57La \sim 71Lu$ に同族のScとYを加えた17種類の元素である。また、混合希土の還元生成金属であるミッシュメタルMmは、希土類金属の複酸化物の混合物とみなす。また、2A族の金属としてはBe、Mg、Ca、Sr、Baが挙げられる。このように、3B族の金属ないしは半金属、遷移金属、希土類金属、2A族の金属が望ましい理由としては、これらの金属ないしは半金属はリチウムとほとんど合金化しないため、補強材として望ましいと推察している。含有量に関しては特に限定されないが、主体となる金属間化合物に対し1～50重量部である事が望ましい。

【0012】本発明に用いる合金の組成は多数存在するため網羅することはできないが、具体例として例えば $Mg_2SnB_x$ 、 $Mg_2SnFe_x$ 、 $Mg_2SnTi_x$ 、 $Mg_2SnMn_x$ 、 $Mg_2SnB_xNi_y$ 、 $Mg_2SnB_xNi_yLa_z$ 、 $FeSn_2B_x$ 、 $FeSn_2Ni_x$ 、 $FeSn_2Mn_x$ 、 $FeSn_2B_xFe_yZr_z$ 、 $KPb_2B_x$ 、 $KPb_2Ni_x$ 、 $KPb_2Mm_x$ 、 $KPb_2B_xCo_yMm_z$ 、 $Mg_2PbB_x$ 、 $Mg_2PbTi_x$ 、 $Mg_2PbNi_x$ 、 $Mg_2PbMn_x$ 、 $NiSi_2B_x$ 、 $NiSi_2Ti_x$ 、 $NiSi_2Mn_x$ 、 $NiSi_2Ba_x$ 、 $NiSi_2B_xFe_yTi_z$ 、 $WSi_2B_x$ 、 $WSi_2Ti_x$ 、 $WSi_2Mm_x$ 、 $WSi_2Mg_x$ 、 $FeGe_2B_x$ 、 $FeGe_2Ti_x$ 、 $FeGe_2Mn_x$ 、 $FeGe_2Mm_x$ 、 $FeGe_2Mg_x$ （但し、 $0.1 \leq x, y, z \leq 1.0$ ）などが挙げられる。合金組成の測定は、蛍光X線分析、又は差熱分析、熱重量分析、王水などの強酸で合金を溶解した水溶液をICP分析や原子吸光分析する事などにより行う。

【0013】本発明に用いる合金の製造工程は、主体となる金属間化合物を合成する工程と、これに金属間化合物を形成する元素以外の金属ないしは半金属を添加する工程とからなる。これらの合金化工程で用いる方法としては、金属、半金属ないしは金属間化合物を電気炉やアーク溶融炉、高周波誘導加熱装置などにより熱処理して溶解、混合する方法、ボールミリング等により機械的合金化を行うメカニカルアロイング法、還元脱炭法などを用いる。また、このようにして得た合金の組織又は構造の制御を行うために、各種の改質を行う事がある。改質処理としては、合金を高周波誘導加熱装置などで加熱さ

せ超急冷を行う超急冷法、ボールミルなどで機械的破壊を行うメカニカルグラインディング法、アニール処理などが挙げられる。

【0014】以上のような方法で得られた、板状インゴット又は球状、フレーク状の粉末又はリボン状などの形態を有する金属間化合物を、公知の粉碎、分級、混合方法を用いる事により、微粉末状にし粒度分布を調整する。平均粒径としては、 $1\mu\text{m}$ 以上、 $50\mu\text{m}$ 以下である事が好ましい。本発明の二次電池に用いる電極は、電極集電体上に電極合剤層が形成されたものを用いる。このような電極は、活物質と結着剤、必要に応じて導電剤を混合した電極合剤を溶剤に分散させることにより得られた電極合剤スラリーを電極集電体に塗工し、その後乾燥して得る。また必要に応じて、ローラープレスを行う。

【0015】本発明の負極に用いる集電体としては特に限定されないが、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ni}$ 、ステンレススチールなどの $10 \sim 100\mu\text{m}$ 程度の厚みの金属製箔又は網などを用いる。結着剤としてはポリテトラフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリエチレン、ニトリルゴム、ポリブタジエンゴム、ブチルゴム、ポリスチレン、スチレンブタジエンゴム、スチレンブタジエンラテックス、多硫化ゴム、ニトロセルロース、アクリロニトリルブタジエンゴム、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデンやフッ素ゴムなどが望ましいが、特に制限されない。

【0016】また、活物質の電気抵抗が高い時は、導電性を上げるために導電剤を添加する事がある。導電剤としては、黒鉛やカーボンブラックなどの炭素材料、又は $\text{Cu}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ti}$ などの金属粉末を用いる。本発明の負極と組み合わされる正極の活物質としては、化学組成式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$  ( $\text{M}$ はコバルト、ニッケル、マンガン及びその他の遷移金属から選ばれた少なくとも1種を表し、 $\text{N}$ は非遷移金属の少なくとも1種を表し、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は各々 $0.05 < x < 1$ 、 $1.0$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.0$ 、 $0 \leq z < 1.0$ )で表わされるリチウム含有金属酸化物を用いることができる。これらは電位が高く、電池として高電圧が得られ、またサイクル性が良好である。上記の $\text{M}$ としては、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mn}$ の単独、及び $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ の複合が特に好ましい。上記の $\text{N}$ としては、非遷移金属であれば特に制限はないが、 $\text{Al}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Sn}$ が好ましい。また、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ )で表わされる金属酸化物も用いる事ができる。 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{TiS}_3$ 、 $\text{MoS}_3$ 、 $\text{FeS}_2$ などの金属硫化物、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{MoO}_3$ などの金属酸化物も用いることができる。

【0017】正極の集電体としては、 $\text{Al}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ni}$ 、ステンレススチールなどの $10 \sim 100\mu\text{m}$ 程度の厚みの金属製箔又は網などを用いる事ができるが、リチウム含有遷移金属酸化物のような $4\text{V}$ 級の電位を有する

活物質を用いる場合には、 $\text{Al}$ 製の金属製箔又は網を用いる事が好ましい。本発明に用いられるリチウムイオン導体としては、例えばリチウム塩を非プロトン性有機溶媒に溶解した溶液や、リチウム塩を高分子マトリックスに分散させた固体、或いはリチウム塩を非プロトン性有機溶媒に溶解した溶液と高分子マトリックスの混合物などが用いられる。前記有機溶媒は、エチレンカーボネートと、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの直鎖カーボネートが必須成分として含有している事が望ましい。その他エーテル類、ケトン類、カルボン類、ニトリル類、アミン類、アミド類、スルホン系化合物、カーボネート類、エステル類などを含有していてもよい。これらの代表例としては、プロピレンカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、γ-ブチrolacton、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルセルロース、アセトニトリル、プロピオニトリルなどが挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。前記リチウム塩としては、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiP}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ などが挙げられる。

【0018】また、前記高分子マトリックスとしては、例えばポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド、ポリビニルアルコール、ポリビニルピラニルなどの脂肪族ポリエーテル、ポリエチレンスルフィド、ポリプロピレンスルフィドなどの脂肪族ポリチオエーテル、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンアジペート、ポリカプロラクタンのなどの脂肪族ポリエステル、ポリエチレンイミン、ポリイミド、ポリフッ化ビニリデン、及びその前駆体などを用いることができる。

【0019】また、正極と負極の間に、短絡防止のためのセパレータを設ける事ができる。セパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンの単独の微多孔膜、或はそれらを貼り合わせた膜や、ポリオレフィン、ポリエーテル、ポリアミド、セルロースなどの不織布も単独で、或は上記微多孔膜と貼り合わせた膜を使用できる。

【0020】本発明の二次電池のその他構成要素として、端子、絶縁板、金属缶等の部品が用いられる事がある。また、本発明を図1に示すような電池缶として使用する場合には、材質としてステンレススチール、ニッケル鍍金スチール、鉄、アルミニウムなどを用いる。電極の構造としては、特に限定されないが、正極、負極とセパレータを串刺し又は復刺した二層バーナ型電池、巻巻型電池、又は正極、負極とセパレータをロール状に巻いた、図1に示す円筒状や、角形状電池などの形態が挙げ

られる。

#### 【0021】

【発明の実施の形態】以下、実施例、比較例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明の範囲はこれに限定されるものではない。

#### 【0022】

【実施例1-A~1-F】金属間化合物である $\text{FeSn}_2$ を主体とする合金、 $\text{FeSn}_2\text{B}_{1.5}$ 、 $\text{FeSn}_2\text{Mn}_{0.3}$ 、 $\text{FeSn}_2\text{Cr}_{0.3}$ 、 $\text{FeSn}_2\text{La}_{0.1}$ 、 $\text{FeSn}_2\text{B}_{0.5}\text{Cu}_{0.2}\text{Mn}_{0.05}$ 、 $\text{FeSn}_2\text{Mg}_{1.0}$ （以下、活物質A、B、C、D、E、Fとする）を負極活物質に用いた例を示す。

#### 【0023】金属間化合物 $\text{FeSn}_2$ の合成

粒径2mm程度のFeとSnを量論比通りに秤量した。これをアルゴン雰囲気下でアーク溶融炉にて溶解、混合した後、冷却し固化させた。この作業を8回繰り返して塊状の金属間化合物を得た。

負極活物質A~Eの合成

$\text{FeSn}_2$ と構成元素を量論比通りに秤量した。これをアルゴン雰囲気下でアーク溶融炉にて溶解、混合した後、冷却し固化させた。この作業を8回繰り返して塊状の合金を得た。これをハンマーで砕き粗粉にし、更にサンプルミルにて粉末状にした後、400メッシュで篩って平均粒径約9 $\mu\text{m}$ の微粉末を得た。この微粉末を電気炉にて1000℃まで昇温してアニール処理を行った。

#### 【0024】負極活物質Fの合成

$\text{FeSn}_2$ と構成元素を量論比通りに秤量し混合した粉末を、ステンレスボールとともにステンレスポットミルにアルゴン雰囲気下に入れ、2週間ボールミルした。ボールミル後に得られた粉末を400メッシュで篩った後、この微粉末を電気炉にて500℃まで昇温してアニール処理を行い、平均粒径約9 $\mu\text{m}$ の負極活物質Fを得た。

#### 【0025】組成分析

得られた合金を王水にて溶解させた水溶液をICP分析により組成分析を行ったところ、各活物質が上記組成通りであることを確認した。

負極の作製

前記のように作製した金属間化合物4.2wt%、導電フィラーとして鱗片状黒鉛（ローズ（株）社製KS6）4wt%、アセチレンブラック（電気化学工業（株）社製デンカブラック）2wt%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン溶液（呉羽化学工業（株）社製クレハKFBポリマー）9.130をN-メチル-2-ピロリドンに固形分率13wt%で溶解した液、以下PVdF溶液）を36wt%、N-メチル-2-ピロリドン（以下、NMP）を16wt%を各々添加したものをスリーワンモーターにて混合、攪拌して電極合剤スラリーを得た。そして、このスラリーを集電体である18 $\mu\text{m}$ 厚の銅箔上に塗工、乾燥した後、120℃にてローラープレスを行なっ

て、集電体と負極合剤層からなる膜厚約3 $\mu\text{m}$ の負極を得た。

#### 【0026】正極の作製

平均粒径3 $\mu\text{m}$ の $\text{LiCoO}_2$ 100重量部に対し、導電剤としてグラファイト5重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを溶解したジメチルホルムアミド溶液（5重量%）100重量部を加え、混合、攪拌してスラリーを得た。そして、このスラリーを集電体である15 $\mu\text{m}$ 厚のAl箔上に塗工、乾燥後、プレス成形する事で、集電体と正極合剤層からなる正極を作製した。

#### 【0027】充放電評価

負極単独の性能をみるため、以下のように負極電位をコントロールしてサイクル評価を行った。上記のように得た正極と負極について、各々2.00 $\text{cm}^2$ と2.05 $\text{cm}^2$ に打ち抜き、各電極をホリエチレン製微多孔膜を介して向かい合うようにし、ガラス板及びクリップにて挟み込んだ。そして、正極及び負極の集電体を短絡しないようにガラス製試験セルの開口クリップにはさんだ後、参照極であるリチウム金属を負極近傍にセットした。一方、このガラス製試験セルの内部を減圧して十分水分を除去した後、電解液を極低湿度下で滴下し、十分含浸させた。電解液としては、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートを体積割合で1:2の混合溶媒に1モル/リットルで電解質 $\text{LiPF}_6$ を溶解させたものを用いた。

【0028】このようにして得た試験セルの充放電試験は、参照極からみた負極の電位をコントロールする事により行う。ここでいう充電とは負極がリチウムイオンを吸蔵する方向であり、逆に放電とはリチウムイオンを放出する方向である。なお、正極活物質は、負極のリチウムイオン吸蔵量をまかなえるだけ十分な量を含有してある。充電は電流密度1 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、10mV、2.4時間定電圧充電を行い、放電は電流密度1 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ の1.2V定電流カットオフ放電を行った。この結果及び使用した負極の合剤層体積から、1サイクル目の負極合剤層の単位体積当たりの放電容量（以下、放電容量）、及び1サイクル目の放電容量を100%とした時の100サイクル目の放電容量の維持率（以下、容量維持率）を求めた。

#### 【0029】

【比較例1】負極活物質として金属間化合物 $\text{FeSn}_2$ を用いた例を示す。実施例1-A~1-Fと同様な方法で合成した塊状の $\text{FeSn}_2$ をハンマーで砕き粗粉にし、更にサンプルミルにて粉末状にした後、400メッシュで篩って平均粒径約9 $\mu\text{m}$ の微粉末を得た。それ以外は、実施例1-A~1-Fと同じ方法で実験、評価を行った。

【0030】以上の結果を表1に示す。

#### 【0031】

【表1】



合金組成	RunNo.	放電容量 mAh/cc	サイクル性 %
—	—	—	—
FeSn <sub>2</sub> B <sub>1.6</sub>	実施例1-A	1921	82
FeSn <sub>2</sub> Mn <sub>0.3</sub>	実施例1-B	1901	80
FeSn <sub>2</sub> Cr <sub>0.3</sub>	実施例1-C	1911	79
FeSn <sub>2</sub> La <sub>0.1</sub>	実施例1-D	1893	81
FeSn <sub>2</sub> B <sub>0.5</sub> Cu <sub>0.2</sub> Mm <sub>0.05</sub>	実施例1-E	1889	85
FeSn <sub>2</sub> Mg <sub>1.9</sub>	実施例1-F	1821	75
Mg <sub>2</sub> SnB <sub>1.5</sub>	実施例2-G	1060	80
Mg <sub>2</sub> SnNi <sub>0.3</sub>	実施例2-H	1051	81
Mg <sub>2</sub> SnFe <sub>0.3</sub>	実施例2-I	1055	76
Mg <sub>2</sub> SnTi <sub>0.3</sub>	実施例2-J	1049	77
Mg <sub>2</sub> SnB <sub>0.4</sub> Ni <sub>0.1</sub>	実施例2-K	1045	83
NiSi <sub>2</sub> B <sub>1.50</sub>	実施例3-L	1410	83
NiSi <sub>2</sub> Fe <sub>0.3</sub>	実施例3-M	1401	80
NiSi <sub>2</sub> Ti <sub>0.3</sub>	実施例3-N	1405	79
NiSi <sub>2</sub> Mm <sub>0.1</sub>	実施例3-O	1398	83
NiSi <sub>2</sub> B <sub>0.6</sub> Fe <sub>0.1</sub> Mm <sub>0.05</sub>	実施例3-P	1390	84
FeSn <sub>2</sub>	比較例1	1995	61
Mg <sub>2</sub> Sn	比較例2	1073	60
NiSi <sub>2</sub>	比較例3	1437	65

【0032】 このように、実施例1-A～1-Fの本発明の合金を活性物質に用いた負極は、比較例であるFeSn<sub>2</sub>を活性物質に用いた負極に比べるとサイクル特性が良好である事がわかる。

#### 【0033】

【実施例2-G～2-K】 金属間化合物であるMg<sub>2</sub>Snを主体とする合金、Mg<sub>2</sub>SnB<sub>1.5</sub>、Mg<sub>2</sub>SnNi<sub>0.3</sub>、Mg<sub>2</sub>SnFe<sub>0.3</sub>、Mg<sub>2</sub>SnTi<sub>0.3</sub>、Mg<sub>2</sub>SnB<sub>0.4</sub>Ni<sub>0.1</sub>（以下、活性物質G、H、I、J、Kとする）を負極活性物質に用いた例を示す。

金属間化合物Mg<sub>2</sub>Snの合成

平均粒径約10μmのMg及びSnを量論比通りに秤量し混合した粉末を、ステンレスボールとともにステンレスポットミルにアルゴン雰囲気下に入れて、2週間ボールミルした。ボールミル後に得られた粉末を400メッシュで篩い、粉末状の金属間化合物Mg<sub>2</sub>Snを得た。

#### 【0034】 負極活性物質G～Kの合成

Mg<sub>2</sub>Snと構成元素を量論比通りに秤量し混合した粉末を、ステンレスボールとともにステンレスポットミルにアルゴン雰囲気下に入れて、2週間ボールミルした。ボールミル後に得られた粉末を400メッシュで篩った後、この微粉末を電気炉にて500℃まで昇温してアニール処理を行い、平均粒径約9μmの負極活性物質G～Kを得た。

【0035】 以下、実施例1-A～1-Fと同じ方法で実験、評価を行った。

#### 【0036】

【比較例2】 負極活性物質として金属間化合物Mg<sub>2</sub>Snを用いた例を示す。実施例2-G～2-Kと同様な方法で合成した金属間化合物Mg<sub>2</sub>Snを負極活性物質にした

事以外は、実施例1-A～1-Fと同じ方法で実験、評価を行った。以上の結果を表1に示す。このように、実施例2-G～2-Kの本発明の合金を活性物質に用いた負極は、比較例であるMg<sub>2</sub>Snを活性物質に用いた負極に比べるとサイクル特性が良好である事がわかる。

#### 【0037】

【実施例3-L～3-P】 金属間化合物であるNiSi<sub>2</sub>を主体とする合金、NiSi<sub>2</sub>B<sub>1.5</sub>、NiSi<sub>2</sub>Fe<sub>0.3</sub>、NiSi<sub>2</sub>Ti<sub>0.3</sub>、NiSi<sub>2</sub>Mm<sub>0.1</sub>、NiSi<sub>2</sub>B<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.1</sub>Mm<sub>0.05</sub>（以下、活性物質L、M、N、O、Pとする）を負極活性物質に用いた例を示す。

金属間化合物NiSi<sub>2</sub>の合成

粒径2mm程度のNiとSiを量論比通りに秤量した。これをアルゴン雰囲気下でアーク溶融炉にて溶解、混合した後、冷却し固化させた。この作業を8回繰り返して塊状の金属間化合物を得た。

#### 【0038】 負極活性物質K～Oの合成

NiSi<sub>2</sub>と構成元素を量論比通りに秤量した。これをアルゴン雰囲気下でアーク溶融炉にて溶解、混合した後、冷却し固化させた。この作業を8回繰り返して塊状の合金を得た。これをハンマーで砕き粗粉にし、更にサンプルミルにて粉末状にした後、400メッシュで篩って平均粒径約9μmの微粉末を得た。この微粉末を電気炉にて1000℃まで昇温してアニール処理を行い、平均粒径約9μmの負極活性物質L～Pを得た。

【0039】 以下、実施例1-A～1-Fと同じ方法で実験、評価を行った。

#### 【0040】

【比較例3】 負極活性物質として金属間化合物NiSi<sub>2</sub>を用いた例を示す。実施例3-L～3-Pと同様な方法

で合成した金属間化合物 $\text{NiSi}_2$ を負極活物質にした事以外は、実施例1〜A〜1〜Fと同じ方法で実験、評価を行った。以上の結果を表1に示す。このように、実施例3〜1〜3〜Pの本発明の合金を活物質に用いた負極は、比較例である $\text{NiSi}_2$ を活物質に用いた負極に比べるとサイクル特性が良好である事がわかる。

【0041】

【発明の効果】負極活物質として、4B族の金属ないしは半金属を含有した金属間化合物を主体とし、かつ前記金属間化合物を形成する元素以外の金属ないしは半金属を少なくとも1種類以上を含有した合金を負極活物質に用いた負極は、前記金属間化合物を負極活物質に用いた

負極に比べサイクル特性が優れている。従って、本発明の二次電池は、高容量、高エネルギー密度、かつ良好なサイクル特性を有している。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の非水電解液二次電池の一例を示す概略図である。

【符号の説明】

- 1 負極
- 2 セパレータ
- 3 正極
- 4 正極端子
- 5 電池容器（負極端子）

【図1】

